

(18)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08225705 A**

(43) Date of publication of application: 03 . 09 . 96

(51) Int. Cl

C08L 33/08
B29B 11/14
B29C 43/02
C04B 26/06
C08K 3/22
/(C04B 26/06 , C04B 20:00 , C04B
14:36 , C04B 16:04)
B29K 33:04
B29K103:04
C04B111:54

(21) Application number: 07293172

(22) Date of filing: 10 . 11 . 95

(30) Priority: 11 . 11 . 94 JP 06341188

(71) Applicant: **M R C DU PONT KK MITSUBISHI**
RAYON CO LTD(72) Inventor: **TAMAI KATSUMI**
YANASE AKEMASA
KAZAHAYA YUJI(54) **MATERIAL FOR COMPRESSION MOLDING AND**
RESIN MOLDING USING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a material for compression molding containing acrylic syrup excellent in economical efficiency for producing an artificial marble product and its molding.

CONSTITUTION: This material for compression molding

comprises (a) 60-10wt.% acrylic syrup, (b) 50-85wt.% aluminum hydroxide, (c) 60-1wt.% acrylic resin fine particles whose part is dissolved and whose remainder is kept in undissolved state and a polymerization initiator or further contains (d) a prescribed amount of acrylic marble particles containing 350wt.% aluminum hydroxide.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(18)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225705

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/08	L J D		C 0 8 L 33/08	L J D
B 2 9 B 11/14		9350-4F	B 2 9 B 11/14	
B 2 9 C 43/02		7365-4F	B 2 9 C 43/02	
C 0 4 B 26/06			C 0 4 B 26/06	
C 0 8 K 3/22			C 0 8 K 3/22	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-293172

(22) 出願日 平成7年(1995)11月10日

(31) 優先権主張番号 特願平6-341188

(32) 優先日 平6(1994)11月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 591122886

エムアールシー・デュボン株式会社
東京都港区南青山1丁目15番9号

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 玉井 克己

東京都港区六本木2丁目4番5号 エムアールシー・デュボン株式会社内

(72) 発明者 柳瀬 明正

愛知県豊橋市野依台1丁目14番7号

(72) 発明者 風早 祐二

愛知県豊橋市南牛川一丁目23番地の6

(74) 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54) 【発明の名称】 圧縮成形用材料及びそれを用いた樹脂成形物

(57) 【要約】

【課題】 人工大理石製品を製造するための経済性に優れたアクリル系シラップを含む圧縮成形用材料及びその成形物を提供する。

【解決手段】 アクリル系シラップ (a) 60~10重量%、水酸化アルミニウム (b) 50~85重量%、アクリル樹脂微粒子 (c) 60~1重量%、及び重合開始剤からなり、アクリル樹脂微粒子の一部が溶解残部が未溶解状態にある圧縮成形用材料。更に水酸化アルミニウムを50重量%以上含有したアクリル系大理石粒子 (d) を所定量含む圧縮成形用材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系シラップ(a) 60～10重量%、水酸化アルミニウム(b) 50～85重量%、メタクリル酸メチルを主成分としアクリル系シラップに溶解する重量平均分子量20～80万、平均粒径1mm以下のアクリル樹脂微粒子(c) 60～1重量%及び重合開始剤からなり、アクリル樹脂微粒子(c)の一部が溶解し残部が未溶解状態にあることを特徴とする圧縮成形用材料。

【請求項2】 メタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系シラップ(a) 60～10重量%、水酸化アルミニウム(b)、メタクリル酸メチルを主成分としアクリル系シラップに溶解する平均分子量20～80万、平均粒径1mm以下のアクリル樹脂微粒子(c) 60～1重量%、水酸化アルミニウムを50重量%以上含有したアクリル系人工大理石粉砕粒子(d) 1～80重量%及び重合開始剤からなり、アクリル樹脂微粒子(c)の一部が溶解し残部が未溶解の状態にあり、且つ全組成中の水酸化アルミニウムの合計量が50～85重量%になるような量に(b)の水酸化アルミニウムが配合されてなることを特徴とする圧縮成形用材料。

【請求項3】 請求項2においてアクリル系人工大理石粉砕粒子(d)の平均粒径が0.1～1.0mmであって、粉砕粒子(d)中のアクリル系樹脂が架橋樹脂であり、粉砕粒子(d)のメタクリル酸メチルに対する膨潤度が2.0以下であることを特徴とする圧縮成形用材料。

【請求項4】 請求項1、2又は3に記載の圧縮成形用材料を加圧下に賦形して重合硬化させて得られた樹脂成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アクリル樹脂系の圧縮成形用成形材料及びそれを硬化させた樹脂成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】 無機系充填剤を含んだアクリル樹脂は、深みのある外観と高級な感触が特徴であり人工大理石としてキッチン天板、各種カウンタートップ、洗面化粧台、浴室回り、床材、壁材などに広く使用されている。

【0003】 これらの製品を製造する手段としては、メタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系シラップに水酸化アルミニウムと、重合開始剤を混合した混合物を型材に注入し、加熱重合させるキャスト法(特公昭50-22586号公報)、押出機中でアクリル系シラップと水酸化アルミニウム、ポリメチルメタクリレート粉末を混合、熔融し賦形加工する方法(特開平1-14138号公報)が一般的であった。

【0004】 最近、特開平5-32720号公報に見られるように新しくアクリル樹脂を圧縮成形により賦形加

工する方法が提案されている。アクリル系樹脂を圧縮成形する場合には、一般にプリミックスと呼ばれるパテ状の成形材料を調製した後、圧縮成形する方法が採用されている。

【0005】 アクリル樹脂に無機充填剤を含有させた人工大理石は、一般的にはメタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体に重合体を溶解含有させたシラップに無機粉末を分散含有せしめてスラリーとなし、これを型に沿わせて重合硬化するキャスト法により製造されている。

【0006】 メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体は、沸点が低いため、重合時のモノマーの揮散や、揮発による空孔の発生を防止するため、重合硬化に際しては重合温度を沸点以下である60～80℃の比較的低温にて行う必要がある。したがって、重合温度が低いために硬化が遅く、成形に長時間を要し、生産性が劣るといった問題点があった。

【0007】 一方、熱硬化性樹脂が主成分である不飽和ポリエステル系人工大理石は、アクリル系人工大理石と同様なキャスト法と圧縮成形法による方法で製造される。熱硬化性樹脂を圧縮成形する際には、前もって液状の熱硬化性樹脂(特に不飽和ポリエステル)に、補強剤、充填剤、硬化剤、着色剤などを練り合わせてパテ状の成形材料を調製する。

【0008】 一般に、このパテ状の成形材料をプリミックスと呼んでいる。熱硬化性樹脂の成形においては品質の安定したプリミックスを作ることが重要であり、そのための各種の工夫がなされている。プリミックスを用いた圧縮成形の成形速度は、一般に成形品の肉厚1mmにつき1分以内の割合で短時間に加熱圧縮成形できるとされている。

【0009】 圧縮成形法は、キャスト法に比べ生産性が高く、経済性も優れている。アクリル系人工大理石を生産性良く、しかも種々の形態の製品が製造できる圧縮成形にて得る方法も報告されており、メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体と無機粉末の高粘度混合物すなわちプリミックスを加圧下、高温下で重合硬化する方法が特開平5-32720号公報などに報告されている。

【0010】 この方法では、メタクリル酸メチルを主体とする不飽和単量体に不溶で膨潤度が3～1.5倍である樹脂微粒子を含有させてプリミックスを得ているが、膨潤度が3～1.5倍と大きいため、十分にしかも均一に膨潤させるためには長時間を要することと、樹脂粒子の膨潤度が大きいため得られる成形品の光沢や透明性などの意匠効果が低下することは避けられなかった。また特開平5-310838号公報ではアクリル系シラップに高分子物質微小粒子を静置溶解することにより高粘度アクリルシラップを製造する方法が開示されているが、溶解するのに半日以上長時間を要する。

【0011】メタクリル樹脂系の不飽和単量体(モノマー)を用いた圧縮成形においても、ブリミックスの調製が最も重要な要点の一つである。アクリル系ブリミックスは、不飽和ポリエステルのように簡単には増粘できないので、粘度の高いブリミックス調製のための各種の工夫がされており、例えば特公昭64-11652号公報にはカルボキシル基を有するビニルモノマーを、部分的に共重合させたアクリル系シラップに、増粘剤としてMgOやMg(OH)₂などのアルカリ土類金属酸化物や水酸化物を添加してブリミックスを調製する方法が提案されている。また、特公平1-46530号公報にはヒドロキシル基を有するビニルモノマーを部分的に共重合させたアクリル系シラップに、ポリイソシアネート化合物とアルミニウムアルコラートを添加することにより増粘したブリミックスを調製する方法が提案されている。

【0012】さらに、特開平5-124844号公報には水酸基を含有したポリメチルメタアクリレート共重合体を含んだアクリル系シラップに充填剤とポリイソシアネートを加えて粘度の高いブリミックスを調製した後、加熱下で圧縮成形により人工大理石を製造することが提案されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】アクリル樹脂系ブリミックスを調製する場合には、特開昭61-171713号公報や特開平2-160648号公報に見られるように、ポリメチルメタアクリレート系の樹脂粉末をシラップに添加し溶解させることにより粘度を高める方法が一般的である。しかし、以上の方法では高粘度のブリミックスを調製する場合に、均一攪拌が難しいためブリミックスの温度調節が困難となり、異常重合などが発生し易くなるため重合率や重合度などの品質管理が難しい点がある。また無機材料粉末を高濃度に充填することによりブリミックスを調製する方法も一般的であるが、得られる成形品は透明性が劣る点が問題である。

【0014】以上、説明したように、従来のブリミックスを調製する圧縮成形法では、粘度が高いブリミックスを均一に混合攪拌する事が難しく、そのため圧縮成形により得られる製品の品質にムラが生じやすいという問題点があった。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、メタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系シラップ(a) 60~10重量%、水酸化アルミニウム(b) 50~85重量%、メタクリル酸メチルを主成分としアクリル系シラップに溶解する重量平均分子量20~80万、平均粒径1mm以下のアクリル樹脂微粒子(c) 60~1重量%及び重合開始剤からなり、アクリル樹脂微粒子

(c)の一部が溶解し残部が未溶解状態にあることを特徴とする圧縮成形用材料にある。

【0016】また本発明の要旨は、メタクリル酸メチル

を主成分とするアクリル系シラップ(a) 60~10重量%、水酸化アルミニウム(b)、メタクリル酸メチルを主成分としアクリル系シラップに溶解する平均分子量20~80万、平均粒径1mm以下のアクリル樹脂微粒子(c) 60~1重量%、水酸化アルミニウムを50重量%以上含有したアクリル系人工大理石粉砕粒子(d) 1~80重量%及び重合開始剤からなり、アクリル樹脂微粒子(c)の一部が溶解し残部が未溶解の状態にあり、且つ全組成中の水酸化アルミニウムの合計量が50~85重量%になるような量に(b)の水酸化アルミニウムが配合されてなることを特徴とする圧縮成形用材料にある。

【0017】更に本発明の要旨は、これらの圧縮成形用材料を加圧下に賦形して重合硬化させて得られた樹脂成形物にある。

【0018】本発明の成形材料は、アクリル系シラップにアクリル樹脂微粒子(c)の一部が溶解し残部が溶解していない半溶解の状態に調製されていることを特徴とする。即ち、高粘度のブリミックスを調製するに際してポリメチルメタアクリレート樹脂微粒子を増粘剤として用いる点に特徴があり、これによりブリミックスの調製が容易になる。また本発明の成形材料は、アクリル樹脂微粒子(c)と水酸化アルミニウムを50重量%以上含有したアクリル系人工大理石粉砕粒子(d)とを併用する点に特徴がある。

【0019】以下本発明を詳細に説明する。本発明に用いるメタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系シラップ(a)としては、メタクリル酸メチル単量体単独、又はメタクリル酸メチル単量体に酢酸ビニル、スチレン、メチルアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレートなどの α 、 β 不飽和化合物を混合したメタクリル酸メチルを主成分とする単量体混合物もしくはこれらの部分重合体、又はメタクリル酸メチルにポリメチルメタアクリレート又は上記単量体混合物の共重合体を溶解させたものが挙げられる。アクリル系シラップ(a)の使用量は10~60重量%、好ましくは15~50重量%である。

【0020】アクリル系シラップ(a)は、アクリル系シラップの総重量に対して15重量%以下の範囲で架橋剤を含有しても良い。用いられる架橋剤としてはエチレングリコールジメタアクリレート、1,3-エポキシプロピレンジメタアクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、ネオペンチルグリコールジメタアクリレートなどを挙げることができる。

【0021】本発明は、無機充填剤として水酸化アルミニウム(b)を用いる。炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、シリカ、ガラスなどを少量併用してもよい。水酸化アルミニウム(b)の使用量は圧縮成形用材料の総重量に対して50~85重量%である。

【0022】一般に市販されているアクリル樹脂微粒子

は、アクリル系シラップには時間をかければ溶解するが完全に溶解するまでに長時間を要する。溶解を早めるために一般にはニーダーなどで混練・溶解や、ヘンシェルミキサーなどを用いた攪拌が行われるが、溶解が進むに従って粘度が高くなるため十分な攪拌混合が困難であり、また、攪拌熱により異常重合が起こる危険性も高まる。

【0023】本発明に用いられるアクリル系樹脂微粒子(c)としては、メタクリル酸メチルの単独重合体やメタクリル酸メチルと酢酸ビニル、スチレン、メチルアクリレート、エチルメタアクリレートなどの単量体との共重合体が適用できる。好ましくは重量平均分子量が20万~80万のポリメチルメタアクリレートである。重量平均分子量が20万未満の場合には適切な粘度を得るために必要となる樹脂微粒子量が多くなり、対応するアクリル系シラップ量も多くなる結果、圧縮成形時における重合収縮が大きくなり製品品質を損なう。また重量平均分子量が80万を超えるとメタクリル酸メチルへの溶解速度が遅くなり生産性が低下する。また樹脂微粒子の粒径は大きすぎると成形時にピンホールやフィッシュアイ生じさせ成形品の品質を損なうため1mm以下であることが好ましく500 μ m以下であることがより好ましい。

【0024】本発明で使用するアクリル樹脂微粒子(c)は、アクリル系シラップ(a)に完全溶解させる必要はなく、混合することによる部分的な溶解で成形材料として十分な性能を有するだけでなく、驚くことに溶けていないアクリル樹脂微粒子が骨材として働き、不飽和ポリエステル樹脂の圧縮成形にアクリル樹脂を収縮防止剤として添加しているごとく、本発明においても未溶解アクリル樹脂粒子の存在により収縮が低く抑えられ、著しく寸法安定性などの物性が改善される。従って本発明の圧縮形成用材料中においてアクリル樹脂微粒子は一部が溶解し、残部は未溶解の状態にあることが必要である。

【0025】本発明において、圧縮成形用材料を圧縮成形して得られる樹脂成形物が、石目調等の模様がなく白以外の色で薄く着色された様なモノトーン系の色調の場合には、アクリル樹脂微粒子の粒径が大きめであると、樹脂成形物の色調と異なった色調としてアクリル樹脂微粒子が見え、意匠性を低下させることがある。このような場合にはアクリル樹脂微粒子としては粒径150 μ m以上のものが10%以下であることが好ましい。

【0026】また、製品の意匠効果を高めるためやボイドを減少させるために本発明の圧縮成形用材料に、更に無機充填剤を50重量%以上含有したアクリル人工大理石粉砕粒子(d)を添加しても良い。適用できる樹脂としては、アクリル系シラップに溶解しないものであればどのような樹脂でも良いが、意匠効果から不飽和ポリエステル系人工大理石、または水酸化アルミニウムを充填

剤としたアクリル系人工大理石を粉砕した粒子が好ましく、特に後者がよい。なお、粉砕粒子中の樹脂成分がアクリル系シラップにより膨潤することは差し支えない。人工大理石粉砕粒子の使用量は1~80重量%であり、好ましくは40~70重量%である。人工大理石粉砕粒子を使用する際には、(b)成分としての水酸化アルミニウムの量は、(d)成分に含まれる無機充填剤の量を含めて圧縮成形用材料中50~85重量%となるような量を配合する必要がある。このような粉砕粒子としては、粉砕粒子の平均粒径が0.1~1.0mmであって、粉砕粒子中のアクリル系樹脂が架橋樹脂であり、粉砕粒子のメタクリル酸メチルに対する膨潤度が2.0以下であるものが好ましい。粉砕粒子の粒径が小さすぎると模様のメリハリが無く、また、粒径が大きすぎると成形品にクラックが発生したり、模様の輪郭が乱れる。粉砕粒子の膨潤度が大きすぎると模様の輪郭がぼやけてメリハリがなくなり、また流れ状の汚れが発生する。

【0027】本発明に用いられる重合開始剤は、一般にアクリル系モノマーに対して用いられる重合開始剤である。例えば過酸化物系開始剤であるジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ジセカンダリーブチルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、2,4,4-トリメチルペンチルパーオキシフェノキシアセテート、イソブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシアセテートなど、アゾ系開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル、1,1-アゾビス-1-シクロヘキサニルカーボニトリル、2-カーバモイルアゾイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4,4-トリメチルペンタンなどが単独もしくは2種以上を併用して使用できる。重合開始剤の使用量は(a)と(c)の総重量100部に対して0.1~5重量部である。

【0028】本発明の圧縮成形用材料を調製するに当り、水酸化アルミニウム(b)、アクリル樹脂微粒子(c)及び重合開始剤をアクリル系シラップ(a)に混合する順序は重要ではない。しかし、望ましくはアクリル系シラップ(a)に所定量の重合開始剤を最初に均一に混合し、次いで水酸化アルミニウム(b)又は更に人工大理石粒子(d)を添加、混合し、最後にアクリル樹脂微粒子(c)を添加することが望ましい。アクリル樹脂微粒子(c)の混合・攪拌はミキサーやニーダーなどを用いて1時間以内簡単に行い、アクリル樹脂微粒子の一部が溶解し残りの部分が未溶解の状態にあるように調製する。

【0029】本発明の圧縮成形用材料は、アクリル系シラップが少ない組成の場合には混合物がフレーク状であり、シラップが多い場合には餅状のあるブリミックスとなる。

【0030】本発明圧縮成形用材料としてのブリミックスの粘度も重要である。粘度はRheometrics（レオメトリックス）社製RDA-700型粘度計（Rheometrics Dynamic Analyzer）にて測定（本明細書を通じ同じ）した粘度が10,000~1,500,000ポイズの範囲が適当である。なお、好ましい粘度範囲は100,000~1,000,000ポイズである。

【0031】本発明の圧縮成形用材料は、圧縮成形、射出成形、トランスファー成形が可能である。圧縮成形条件としては、圧力が10~500kg/cm²、好ましくは50~150kg/cm²、加熱温度は80~120℃で重合硬化させる。好ましくは90~110℃、圧縮時間は2~10分、好ましくは3~7分である。

【0032】本発明の圧縮成形用材料には必要に応じて補強剤、離型剤、顔料、安定剤、重合調節剤、有機充填剤などを加えてあってもよい。

【0033】

【実施例】以下実施例により具体的に説明する。実施例において、アクリル系人工大理石粉砕粒子の膨潤度は、1000mlメスシリンダ内に粉砕粒子を200ml入れ25℃の大量のMMA中に1時間浸漬して膨潤させた後の粒子の体積Vと元の粒子の体積V₀のとの比V/V₀で求めた。

【0034】【実施例1】常温に設定されたヘンシェルミキサーを用いてポリメチルメタクリレート（平均分子量6万）20重量部を溶解した粘度50センチポイズのメチルメタクリレートシラップ27.1重量%、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート0.4重量%、水酸化アルミニウム（日本軽金属（株）製）62.5重量%、重合開始剤としてはラウロイルパーオキサイド1.5重量%の割合で投入し、攪拌混合した。ついでアクリル樹脂微粒子（重量平均分子量280000、粒子径260μm）（三菱レイヨン（株）製、商品名BR-85）8.5重量%を添加し3分間混合した後30分間放置した。このようにして得られた高粘度アクリル樹脂ブリミックスの20℃における粘度をRDA-700型粘度計で測定したところ25万ポイズであった。

【0035】次いで、300トン・プレス（川崎油工（株）製）にてクロム鍍金面を有するシャンプーボウルの成型用金型を用いて、金型温度を100℃にして上記ブリミックスを面圧80kg/cm²、真空引き650mmHgの条件下300秒加重重合して肉厚13mmのアクリル人工大理石のシャンプーボウルを成形した。得られたシャンプーボウルは製品表面の外観は良好で、透明感に優れ、金型面を忠実に転写した美しい光沢面を有

していた。

【0036】【実施例2】実施例1で得た高粘度アクリル樹脂ブリミックスを、200トン射出成形機（（株）日本製鋼所製）にてクロム鍍金面を有する自動車ヘッドランプ反射鏡成形用金型を用いて、金型温度100℃、射出圧60kg/cm²、型締め圧100トンの条件下、真空を650mmHgに引きながら180秒間加重重合して肉厚3mmのアクリル人工大理石自動車ヘッドランプ反射鏡を成形した。得られた成形品は外観が良好で、透明感に優れ、金型面を忠実に転写した美しい光沢面を有していた。

【0037】【実施例3】実施例1で得た高粘度アクリル樹脂ブリミックスを、100トン・トランスファー成形機（東邦プレス製作所社製）にてクロム鍍金面を有する事務機器（コインカウンター）成形用金型を用いて、金型温度100℃、射出圧30kg/cm²、型締め圧100トンにて180秒間加重重合して肉厚5mmのアクリル人工大理石コインカウンターを成形した。得られた製品は外観が良好で、透明感に優れ、表面も金型面を忠実に転写した美しい光沢面を有していた。

【0038】【実施例4】常温に設定されたヘンシェルミキサーを用いてポリメチルメタクリレート（平均分子量6万）20重量部を溶解した粘度50センチポイズのメチルメタクリレートシラップ（a）20重量%、水酸化アルミニウム（日本軽金属（株）製）5重量%、アクリル樹脂微粒子（c）（三菱レイヨン（株）製商品名BR-85）5重量%、人工大理石粒子として水酸化アルミニウムを65重量%含有する「デュボンコーリアン」（エムアールシー・デュボン（株）製、商標）を粉砕して得られた数平均粒径が5mmの粒子70重量%と、重合開始剤としてラウロイルパーオキサイドを（a）と（c）の混合物総重量100部にたいし1.5重量%の割合で混合し10分間攪拌しブリミックスを調製した。

【0039】得られたブリミックスを20分放置したのち粘度を測定したところ30万ポイズであった。このブリミックスを実施例1と同様な成形条件でシャンプーボウルを成形した。得られた成形製品は全組成中の水酸化アルミニウム50.5重量%で、添加した人工大理石粒子の意匠効果が明瞭な外観を持っており、金型面を忠実に転写した美しい光沢面を有していた。

【0040】【実施例5】常温に設定されたヘンシェルミキサーを用いてメチルメタクリレート部分重合体を20重量%溶解した粘度50センチポイズのメチルメタクリレートシラップ27.1重量%、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート0.4重量%、水酸化アルミニウム62.5重量%、重合開始剤としてラウロイルパーオキサイド1.5重量%の割合で投入し、5分間攪拌混合した。

【0041】ついでアクリル樹脂微粒子（平均粒子径7

0 μ m、重量平均分子量 6 4 0 0 0 0) (三菱レイヨン(株)製、商品名: アクリコン ACP-3) 8. 5 重量%を 3 分間で混合した後、3 0 分間放置した。このようにして得られた高粘度アクリル樹脂ブリミックスの 2 0 $^{\circ}$ C における粘度を RDA-7 0 0 型粘度計で測定したところ 3 0 万ボイズであった。以下実施例 1 と同様にしてシャンブーボールを成形した。得られた人工大理石シャンブーボールは、表面外観は良好で、透明感に優れ金型面を忠実に転写した美しい光沢面を有していた。

【0 0 4 2】[実施例 6] 常温に設定されたヘンシェルミキサーを用いてポリメチルメタクリレート (平均分子量 6 万) 2 0 重量部を溶解した粘度 5 0 センチボイズのメチルメタクリレートシラップ 1 7. 0 重量%、架橋材としてエチレングリコールジメタクリレート 1. 2 重量%、水酸化アルミニウム (日本軽金属 (株) 製) 6 3. 3 重量%、重合開始剤としてラウロイルパーオキサイド 1. 5 重量%、アクリル樹脂微粒子 (三菱レイヨン(株)製、商品名アクリコン ACP-3) 3. 4 重量%の割合で投入し攪拌混合した。ついでアクリル樹脂微粒子 (商品名アクリコン ACP-3) 1 3. 6 重量%を追加して加え 3 分間攪拌混合した後 3 0 分間放置した。

【0 0 4 3】このようにして得られた高粘度アクリル樹脂ブリミックスの 2 0 $^{\circ}$ C における粘度を RDA-7 0 0 型粘度計で測定したところ 2 0 万ボイズであった。以下、実施例 1 と同様にしてシャンブーボールを成形した。得られた人工大理石シャンブーボールは、表面外観は良好で、透明感に優れ、金型面を忠実に転写した美しい光沢面を有していた。

【0 0 4 4】[実施例 7] シラップ、架橋剤及び重合開始剤として実施例 1 と同様のものを同量用い、内部離型剤としてエアロゾール OT-1 0 0 (三井サイアミナド (株) 製) 0. 1 重量%、重合禁止剤としてハイドロキノモノメチルエーテル 0. 0 1 重量%を添加した混合物を、ミキサー (井上製作所 (株) 製) 中で 1 0 分間十分に攪拌した。次いで、この混合物、水酸化アルミニウム (日本軽金属 (株) 製) 5 2. 5 重量%、黒色、茶色及び白色粒子の混合物であるアクリル系人工大理石粒子 (平均粒径 5 mm、膨潤度 1. 7、樹脂成分含有量 3 5 重量%、水酸化アルミニウム含有量 6 5 重量%) 1 0. 0 重量%を常温に設定された M T I ミキサー (月島機械 (株) 製) に投入して、直ちに 6 分間混合した。更に実施例 1 と同様のアクリル樹脂微粒子を 8. 5 重量%添加して 2 分間混合し、4 8 時間放置した。得られたブ

リミックスの粘度は 3 0 万ボイズであった。

【0 0 4 5】このブリミックスを用いて実施例 1 と同様にしてシャンブーボールを成形した。得られたシャンブーボールは表面を研削しなくても天然石に近い石目調の外観を呈しており、透明感、寸法安定性に優れ、金型面を忠実に転写した美しい光沢面を有していた。また、このシャンブーボールを切断して断面を目視観察したところボイドは観察されなかった。

【0 0 4 6】[実施例 8] アクリル系人工大理石粒子の平均粒径が 3 mm であること以外は実施例 7 と同様の条件でブリミックスを調製し、シャンブーボールを成形したところ同様の結果が得られた。

【0 0 4 7】[実施例 9] 実施例 7 と同様にして得たブリミックスを用いて、実施例 3 と同様にしてコインカウンターを成形した。得られたコインカウンターは表面を研削しなくても天然石に近い石目調の外観を呈しており、透明感、寸法安定性に優れ、金型面を忠実に転写した美しい光沢面を有していた。また、内部にボイドは観察されなかった。

【0 0 4 8】[比較例 1] 常温に設定されたヘンシェルミキサーを用いてメチルメタクリレート部分重合体を 2 0 重量%を溶解した粘度 5 0 センチボイズのメチルメタクリレートシラップ 2 7. 1 重量%、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート 0. 4 重量%、アクリル樹脂微粒子 (三菱レイヨン (株) 製、商品名アクリコン ACP-3) 8. 5 重量%、重合開始剤としてラウロイルパーオキサイド 1. 5 重量%、水酸化アルミニウム (日本軽金属 (株) 製) 6 2. 5 重量%の割合で投入、攪拌混合しアクリル樹脂微粒子を完全溶解しようとしたが、攪拌中に重合してしまい、目的とする成形用材料を得ることができなかった。

【0 0 4 9】

【発明の効果】本発明の圧縮成形用材料は、アクリル樹脂微粒子 (c) が成形時に骨材として作用するため、成形時の収縮が小さく優れた成形品が得られる。また、アクリル樹脂微粒子 (c) は、成形用材料中で完全に溶解させる必要がないためブリミックスの調製も短時間で済み効率的である。特に、膨潤度が 2. 0 以下の架橋型のアクリル系人工大理石粒子を併用した場合は、成形時の粘度コントロールが容易であって、成形時の流れ斑が顕著に改善される。また、成形時の重合収縮の抑制効果が大きく、更に、成形品の内部ボイドが著しく減少するという優れた効果が発現する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// (C 0 4 B 26/06

20:00

14:36

16:04)

B 2 9 K 33:04

103:04

C 0 4 B 111:54